

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-351931

(P2000-351931A)

(43)公開日 平成12年12月19日(2000.12.19)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	テーマト*(参考)
C 0 9 D	11/10	C 0 9 D 11/10	2 C 0 5 6
B 4 1 J	2/01	B 4 1 M 5/00	E 2 H 0 8 6
B 4 1 M	5/00	C 0 9 C 1/48	4 J 0 3 7
C 0 9 C	1/48	B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y 4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-166453

(22)出願日 平成11年6月14日(1999.6.14)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 得能 敏郎

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74)代理人 100105681

弁理士 武井 秀彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット記録用インク組成物

(57)【要約】

【課題】 インクジェット用インクとして諸特性を満足し、画像滲みを押さえた、鮮明で耐水性、耐候性に優れた画像が得られる水性顔料インク記録組成物を提供すること。また、該インク組成物を用いて良好に画像形成をするための記録方法を提供すること。また更に、高周波駆動で吐出安定性が得られ、且つ安全性の高いインクを用いた記録方法及び記録物を提供すること。

【解決手段】 水性媒体中に、着色剤及び樹脂エマルションを少なくとも含むインク組成物において、前記着色剤が荷電を有する粒子であって、前記樹脂エマルションが前記着色剤と同一極性の荷電を有することを特徴とするインク組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性媒体中に、着色剤及び樹脂エマルジョンを少なくとも含むインク組成物において、前記着色剤が荷電を有する粒子であって、前記樹脂エマルジョンが前記着色剤と同一極性の荷電を有することを特徴とするインク組成物。

【請求項2】 前記着色剤が、粒子径50nm～200nmの顔料粒子であることを特徴とする請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】 前記着色剤が、実質的に界面活性剤を含まない自己分散型の顔料粒子であることを特徴とする請求項1又は2に記載のインク組成物。

【請求項4】 前記樹脂エマルジョンが熱可塑性樹脂からなり、該樹脂のガラス転移温度(Tg)が35℃以上で、且つ、最低造膜温度(MFT)が20℃以下であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項5】 前記樹脂エマルジョンの粒子径が、50nm以上300nm以下であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項6】 前記樹脂エマルジョンが、実質的に界面活性剤を含まない自己分散型のエマルジョンであることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項7】 前記樹脂エマルジョンが、アクリル系樹脂エマルジョン、酢酸ビニル系樹脂エマルジョン、塩化ビニル系エマルジョン、スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン及びスチレン系エマルジョンから選択されることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項8】 インク組成物の液滴を記録ヘッドから吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行なうインクジェット方法において、インク組成物として請求項1乃至7のいずれかに記載のインク組成物を用いることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項9】 請求項8に記載の記録方法によって得られることを特徴とする記録物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性筆記用具、記録計、ペンプロッター用水性インクとして用いられ、特にインクジェット記録用に適した水性インクに関し、所謂普通紙に対するインクとして優れた特性を示す水溶性インク組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、インクジェットプリンターは低騒音、低ランニングコストといった利点から普及し、普通紙に印字可能なカラープリンターも市場に投入されている。インクジェットプリンター用の記録液としては、黒色染料を含有する水性染料インキ組成物が主に用いられ

てきた。近年に至り、記録画像に耐光性や耐水性を持たせるためにカーボンブラックのような顔料を用いた水性顔料インキ組成物が注目されている。しかしながら、画像の色再現性、耐水性、耐摩耗性、耐光性、画像の乾燥性、画像滲み、吐出等、種々の信頼性のすべてを満足することは難しい。

【0003】画像滲みの抑制、耐水性、耐摩耗性を向上させる方法としては、特開平4-18462号公報に樹脂エマルジョンを添加することによって記録媒体への定着性確保を目的としたインク組成物が開示されている。しかしながら、この従来技術では、インクの吐出安定性を向上させるために樹脂エマルジョンの粒子径は50nm以下と小さなものを用いる必要があり、そのため、エマルジョン粒子が印字後記録媒体中に奥深くまで浸透することにより表面の被膜強度が十分でないこと、また、被膜強度を得るために樹脂エマルジョンの濃度を上げると粘度が上昇して印字特性が損なわれること等、十分に満足できる特性のものではなかった。

【0004】一方、特開平10-168368号公報では、着色剤粒子と反対荷電を有する粒子を添加し、記録媒体に着弾した後、これらの引力によって互いの運動を束縛し、滲みを押さえる方法が提案されている。この場合、インク吐出時には、ずり速度によってインク粘度が低下するよう設計されているため、互いの粒子間の引力を精妙にコントロールする必要があるばかりか、インク吐出機構にもかなりの制限を受けるという欠点がある。

【0005】さらに、特開平8-283636号公報、特開平10-110126号公報、特開平10-152640号公報等には、インク中に熱可塑性樹脂成分を含有したインクを用い、熱可塑性樹脂の軟化点以上に加熱された記録媒体にインク滴を吐出して印字を行なうことにより、滲みのない画像を得ることが提案されている。しかし、記録媒体を加熱することは、装置が複雑になるばかりでなく、消費エネルギーも大きくなり、好ましくない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、

(1) 記録液に振動や熱エネルギーを与えて液滴を発生させて記録するインクジェット記録に用いた場合に、普通紙に印字した場合においても画像滲みを押さえた鮮明な画像が得られ、且つ耐水性、耐候性に優れた画像が得られる水性顔料インキ組成物を提供することである。

(2) また、該インク組成物を用いて良好に画像形成をするための記録方法を提供することである。(3) また更に、高周波駆動で吐出安定性及び吐出応答性に優れ、且つ安全性の高いインクを用いた記録方法及び記録物を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意検討の結果、上記(1)の課題は、本発明の(1)「水性媒体中

に、着色剤及び樹脂エマルジョンを少なくとも含むインク組成物において、前記着色剤が荷電を有する粒子であって、前記樹脂エマルジョンが前記着色剤と同一極性の荷電を有することを特徴とするインク組成物」、(2)「前記着色剤が、粒子径50nm~200nmの顔料粒子であることを特徴とする前記(1)項に記載のインク組成物」、(3)「前記着色剤が、実質的に界面活性剤を含まない自己分散型の顔料粒子であることを特徴とする前記(1)又は(2)項に記載のインク組成物」、(4)「前記樹脂エマルジョンが熱可塑性樹脂からなり、該樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が35℃以上で、且つ、最低造膜温度(MFT)が20℃以下であることを特徴とする前記(1)乃至(3)項のいずれかに記載のインク組成物」、(5)「前記樹脂エマルジョンの粒子径が、50nm以上300nm以下であることを特徴とする前記(1)乃至(4)項のいずれかに記載のインク組成物」、(6)「前記樹脂エマルジョンが実質的に界面活性剤を含まない自己分散型のエマルジョンであることを特徴とする前記(1)乃至(5)項のいずれかに記載のインク組成物」、(7)「前記樹脂エマルジョンが、アクリル系樹脂エマルジョン、酢酸ビニル系樹脂エマルジョン、塩化ビニル系エマルジョン、スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン及びスチレン系エマルジョンから選択されることを特徴とする前記(1)乃至(6)項のいずれかに記載のインク組成物」によって達成されることを見出した。また、上記(2)及び(3)の課題は本発明の(8)「インク組成物の液滴を記録ヘッドから吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行なうインクジェット方法において、インク組成物として前記(1)乃至(7)項のいずれかに記載のインク組成物を用いることを特徴とするインクジェット記録方法」、(9)「前記(8)項に記載の記録方法によって得られることを特徴とする記録物」によって達成されることを見出した。

#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明で使用する色材としての顔料は、インク中(水中)で電荷を有して微粒子状に分散し得るもので、電荷は顔料自身の官能基によるものでも、イオン性の界面活性剤を吸着しているものでもどちらであってもよく、特に制限を受けないが、官能基を有するカーボンブラックが好適に用いられる。本発明に用いられる原料としてのカーボンブラックは1次粒子径40nm以下、好ましくは30nm以下、更に好ましくは30~10nmを有する。1次粒子径40nm以上では、元のカーボンブラック自体着色力が低く、記録物の光学濃度(反射濃度)が低下する。本発明ではこのような原料カーボンブラックの表面に、ある特定の官能基を化学的に結合させることによって、水中で正又は負の電荷を持たせ、この電荷によって微粒子状に分散安定化する。

【0009】また、次亜ハロゲン酸及び/又はその塩を用いて水中で湿式酸化してもよい。次亜ハロゲン酸及び/又はその塩の具体例には、次亜塩素酸ナトリウムや次亜塩素酸カリウムが挙げられ、次亜塩素酸ナトリウムが反応性の点から特に好ましい。酸化反応は、カーボンブラックと次亜ハロゲン酸塩(例えば次亜塩素酸ナトリウム)とを適量の水中に仕込み、5時間以上、好ましくは約10~15時間、50℃以上、好ましくは95~105℃で攪拌することにより行なう。その際、カーボンブラックは微分散された状態で酸化処理されることが好ましい。

【0010】本発明の水性顔料インキ組成物における微分散されたカーボンブラックの粒子径は50~200nm、特に75~150nmであることが好ましい。カーボンブラックの粒子径が50nm以下であると、記録物に透明感が出て、十分な光学濃度が得られない。また、200nmを上回るとカーボンブラックの沈降が起き易くなる。

【0011】一般に、微分散はミル媒体及び粉碎装置を用いて水性媒体中3~10時間湿式粉碎する操作により行なう。ミル媒体としては、ガラスビーズ、ジルコニアビーズ、磁性ビーズ等を用いる。粉碎装置にはボールミル、アトライター、フーロジェットミキサー、インペラーミル、コロイダルミル、サンドミル(例えば、ビーズミル、サンドグライダー、スーパーミル、アジテーターミル、ダイノミル(商品名))等が挙げられる。

【0012】本発明において好ましく用いられる上記顔料は、例えば特開平8-3498号公報に記載の方法によって得ることができる。また、上記顔料として市販品を利用することも可能であり、好ましい例としてはキャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製のCAB-O-JET200、300、IJX-181、157、164やオリエント化学工業株式会社製のマイクロジェットCW1又は2が挙げられる。

【0013】本発明の顔料として、カラー顔料を用いることもできる。カラー顔料の例としては、イエローインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Yellow 1、C.I.Pigment Yellow 2、C.I.Pigment Yellow 3、C.I.Pigment Yellow 13、C.I.Pigment Yellow 16、C.I.Pigment Yellow 83、マゼンタインクとして使用される顔料としては、C.I.Pigment Red 5、C.I.Pigment Red 7、C.I.Pigment Red 12、C.I.Pigment Red 48(Ca)、C.I.Pigment Red 48(Mn)、C.I.Pigment Red 57(Ca)、C.I.Pigment Red 112、C.I.Pigment Red 122、シアンインクとして使用される顔料としては、C.I.Pigment Blue 1、C.I.Pigment Blue 2、C.I.Pigment Blue 3、C.I.Pigment Blue 15:3、C.I.Pigment Blue 16、C.I.Pigment Blue 22、C.I.Vat Blue 4、C.I.Vat Blue 6等が挙げられる。

【0014】本発明の水性顔料インキ組成物には、顔料

と同一極性の電荷を有する樹脂エマルジョンが添加されている。本発明で用いられる樹脂エマルジョンは、T<sub>g</sub>が35℃以上で、且つ最低造膜温度(MFT)は20℃以下である。分散相の樹脂成分としては、前記の条件を満たすものであれば特に制限を受けないが、好適な例としてアクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂など疎水性の樹脂が挙げられる。また、この樹脂エマルジョンの粒子径は50~300nmの範囲、より好ましくは50

10 ~200nmの範囲の大きさである。  
【0015】これらの樹脂エマルジョンは、樹脂粒子を、場合によって界面活性材とともに水に混合することによって得ることができるが、より好ましくは樹脂モノマーを従来公知の乳化重合法によって直接合成する方が工業的にも有利である。乳化重合法としては、例えば水性媒体中、必要に応じて乳化剤、重合開始剤、連鎖移動剤、キレート化剤、pH調整剤等の共存下に、重合性単量体を通常30~100℃の温度で、1~30時間程度重合反応させればよい。例えば、アクリル系樹脂又はスチレン-アクリル系樹脂のエマルジョンは(メタ)アクリル酸エステル、又は(メタ)アクリル酸エステル及びスチレン等重合性単量体を重合開始剤と共に水中で重合させることによって得ることができる。

【0016】樹脂エマルジョンの電荷は、モノマーに含まれるイオン性の官能基、重合開始剤の開始剤切片、イオン性界面活性剤のいずれか、又は組み合わせによって付与される。イオン性の官能基を含むモノマーとしては、例えばスチレンスルホン酸ナトリウム、アリルアルキルスルホン酸ナトリウム、アルキルアリルスルホコハク酸塩、ポリオキシエチレンアルキルグリセリンエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルフェノールアリルグリセリンエーテルサルフェート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0017】必要に応じて乳化剤を用いることもでき、例えば高級アルコール硫酸エステルナトリウム塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム塩、コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸ナトリウム塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のアニオン系界面活性剤、ラウリルトリメチルアンモニウムクロリド等のカチオン系界面活性剤が挙げられる。これらの界面活性剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0~1重量部の量で用いられるが、本発明ではその使用量

【0018】重合開始剤としては、一般的に乳化重合の際に用いられる過硫酸ナトリウム等の水溶性の過硫酸塩、過酸化水素、アゾ化合物、過酸化物等が挙げられる。これらの重合開始剤は、水又は重合性化合物或いは溶媒に溶解して用いることができる。本発明では重合開

始剤としては、水溶性の過硫酸塩例えば過硫酸ナトリウム等が好ましく用いられる。これらの重合開始剤は、生成される樹脂に硫酸基を付加し、樹脂エマルジョンに電荷を付与する。上記のような重合開始剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常0.1~3重量部の量で用いられる。

【0019】また、乳化重合に際しては、重合開始剤とともに還元剤を併用することもできる。このような還元剤としては、例えばピロ重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、チオ硫酸ナトリウム、L-アスコルビン酸及びその塩、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等が挙げられる。

【0020】連鎖移動剤としては、下記のような化合物が用いられる。クロロホルム、ブromoホルム等のハロゲン化炭化水素類、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、n-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類、ジメチルキサントゲンジサルファイド、ジイソプロピルキサントゲンジサルファイド等のキサントゲン類、ジベンテン、タービノーレン等のテルペン類、9,10-ジヒドロアントラセン、1,4-ジヒドロナフタレン、インデン、1,4-シクロヘキサジエン等の不飽和環状炭化水素化合物、キサントゲン、2,5-ジヒドロフラン等の不飽和ヘテロ環状化合物等が挙げられる。連鎖移動剤は、モノマー100重量部に対して通常0~5重量部の量で用いられる。

【0021】キレート化剤としては、例えばグリシン、アラニン、エチレンジアミン四酢酸等が挙げられる。pH調整剤としては、例えば炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、アンモニア等が挙げられる。

【0022】上記のような水性媒体中で行なわれる乳化重合は、必要に応じて少量の有機溶剤の共存下に行なわれてもよく、例えばメチルエチルケトン、アセトン、トリクロロトリフルオロエタン、メチルイソブチルケトン、ジメチルスルホキサイド、トルエン、ジブチルフタレート、メチルピロリドン、酢酸エチル、アルコール類、セロソルブ類、カルピノール類等の有機溶剤を用いることができる。この有機溶剤は、作業性、防災安全性、環境安全性及び製造安全性を損なわない範囲内で用いられるが、具体的に、重合性単量体100重量部に対して通常5重量部以下の量で用いることができる。上記のような各成分の共存下に行なわれる乳化重合は、バッチ法、半連続法、連続法等の公知の方法で実施することができる。

【0023】本発明によるインク組成物は、前記の顔料と前記の樹脂エマルジョンと水とを少なくともも含んでなる。インク組成物への顔料の添加量は2~15重量%が好ましく、より好ましくは4~10重量%程度である。樹脂エマルジョンの添加量は樹脂成分として1~30重量%が好ましく、より好ましくは3~20重量%程度である。本発明の水性顔料インク組成物には、必要に応じ

て、水混和性有機溶媒を含有させる得る。なお、水、水混和性有機溶媒及びこれらの混合物を本明細書中では水性媒体と称する。

【0024】以下、インク組成物について述べる。本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、インクジェット記録ヘッドのノズルの目詰まりを防止するためにグリコール類を含有してなるのが好ましい。グリコール類としては、水溶性のあるグリコール類が好ましく、その例としてはエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリチレングリコール、プロピレングリコール、ジブロピレングリコール、トリブロピレングリコール、分子量600以下のポリエチレングリコール、1, 3-ブロピレングリコール、イソブロピレングリコール、イソブチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、グリセリン、メソエリスリトール、ペンタエリスリトール等がある。

【0025】また、他のノズルの目詰まりを更に有効に防止する成分としてチオジグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ブロピレングリコール、ジブロピレングリコール、トリブロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン等の単体及び混合物等が挙げられる。これら目詰まりを防止する成分の添加量は、目詰まりの防止を達成する範囲で適宜決定されてよいが、グリコール類の場合、3~25重量%程度が好ましい。

【0026】本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、水と溶解性の低いグリコールエーテル類の溶解性を向上させ、更に被記録体例えば紙に対する浸透性を向上させ、或いはノズルの目詰まりを防止するため、他の水溶性有機溶媒を含んでもよい。水溶性有機溶媒の好ましい例としては、エタノール、メタノール、ブタノール、プロパノール、イソプロパノール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブロピルエーテル、エチレングリコールモノ-i-so-ブロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ-i-so-ブロピルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、1-メチル-1-メトキシブタノール、ブロピレングリコールモノメチルエーテル、ブロピレングリコールモノエチルエーテル、ブロピレングリコールモノ-t-ブチルエーテル、ブロピレングリコールモノ-

n-ブロピルエーテル、ブロピレングリコールモノ-i-so-ブロピルエーテル、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル、ジブロピレングリコールモノエチルエーテル、ジブロピレングリコールモノ-n-ブロピルエーテル、ジブロピレングリコールモノ-i-so-ブロピルエーテル等のグリコールエーテル類、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルスルホキシド、ソルビット、ソルビタン、アセチン、ジアセチン、トリアセチン、スルホラン等が挙げられる。その添加量はインク組成物全量に対して5~60重量%程度が好ましい。

【0027】本発明によるインク組成物は、必要時応じてアルキルエーテルカルボン酸塩界面活性剤を含有することもできる。アルキルエーテルカルボン酸塩界面活性剤の例としては、日光ケミカルズ社製のECT-3NEX、ECTD-3NEX、ECTD-6NEX、ECT-3、ECT-7、AKYPO RLM 45NV (CHEM-Y)、AKYPO RLM45 (CHEM-Y)、AKYPO RLM100NV (CHEM-Y)、AKYPO RLM100 (CHEM-Y) 等を用いることができる。特に、ECTD-3NEXやECTD-6NEXを用いると、良好な記録品質を示す。

【0028】これらアルキルエーテルカルボン酸塩界面活性剤の添加量は、インク組成物の0.1~5重量%程度が好ましく、より好ましくは0.5~1.5重量%である。上記範囲のアルキルエーテルカルボン酸塩は、滲みをより低減させる。本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、その浸透性を制御するため、他の界面活性剤を含んでなることができる。この界面活性剤はインク組成物との相溶性のよいものが好ましく、界面活性剤のなかでも浸透性が高く安定なものが好ましい。その好ましい具体例としては、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤等が挙げられる。

【0029】両性界面活性剤としては、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリウムベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドブロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ポリオクチルポリアミノエチルグリシンその他イミダゾリン誘導体等がある。非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル等のエーテル系、ポリオキシエチレンオレイン酸、ポリオキシエチレンオレイン酸エステル、ポリオキシエチレンジステアリン酸エステル、ソルビタンラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタンセスキオレート、ポリオキシエチレンモノオレエート、ポリオキシエチレ-

ンステアレート等のエステル系、その他フッ素アルキルエステル、パーフルオロアルキルカルボン酸塩等の含フッ素系界面活性剤等が挙げられる。

【0030】本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は糖類を含んでなることができる。糖類の添加によってインクジェット記録ヘッドのノズルの目詰まりを有効に防止する。糖類は単糖類、多糖類のいずれであってもよく、その具体例としては、グルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ラクトース、ガラクトース、アルド10ン酸、グルシトース、マルトース、セロビオース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース等の他にアルギン酸及びその塩、シクロデキストリン類、セルロース類が挙げられる。その添加量は1%~10%程度が好ましく、より好ましくは3~7%である。

【0031】また、本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、その諸特性を改善するために防腐剤、防かび剤、pH調整剤、染料溶解助剤、または酸化防止剤、導電率調整剤、表面張力調整剤、酸素吸15収剤等を含んでなることができる。

【0032】防腐剤、防かび剤の好ましい具体例としては、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキシナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム、1,2-ジベンジソチアゾリン-3-オン(ICI社のプロキセルCRL、プロキセルBDN、プロキセルGXL、プロキセルXL-2、プロキセルTN)等が挙げられる。

【0033】また、pH調整剤、染料溶解助剤、酸化防止剤の例としては、ジエタノールアミン、トリエタノール20ルアミン、プロパノールアミン、モルホリン等のアミン\*

#### エマルジョン1

スチレン	22%
アクリル酸ブチル	7%
スチレンスルホン酸ナトリウム	1%
過硫酸カリウム	0.2%
イオン交換水	残量

#### 【0038】

#### エマルジョン2

スチレン	22%
メタクリル酸2-エチルヘキシル	5%
メタクリル酸ジメチルアミノエチル	5%
AlBA	1%
イオン交換水	残量

#### 【0039】

#### エマルジョン3

スチレン	30%
ドデシル硫酸ナトリウム	1%
過硫酸カリウム	0.1%
イオン交換水	残量

\*類及びそれらの変成物、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム等の無機塩類、水酸化アンモニウム、4級アンモニウム水酸化物(テトラメチルアンモニウム等)、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム等炭酸塩類その他燐酸塩等、或いはN-メチル-2-ピロリドン、尿素、チオ尿素、テトラメチル尿素等の尿素類、アロハネート、メチルアロハネート等のアロハネート類、ビューレット、ジメチルビューレット、テトラメチルビューレット等のビューレット類等、L-アスコルビン酸及びその塩等が挙げられる。

【0034】また、本発明によるインク組成物は、酸化防止剤、紫外線吸収剤を含んでなることができる。それらの市販品の例としては、チバガイギー社製のTinuvin328、900、1130、384、292、123、144、622、770、292、Irgacor252、153、Irganox1010、1076、1035、MD1024等がある。

【0035】また、本発明によるインク組成物は、粘度調整剤を含んでなることができる。その具体例としては、ロジン類、アルギン酸類、ポリビニルアルコール、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、ポリアクリル酸塩、ポリビニルピロリドン、アラビア20ゴムスターチ等がある。

#### 【0036】

【実施例】以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。しかしながら、本発明はこれらに限定されるものでない。なお、実施例及び比較例に記載の各成分の量(%)は重量基準である。

#### 【樹脂エマルジョンの合成】

#### 【0037】

【0040】

## エマルジョン4

メタクリル酸エチル	30%
Tween80	2%
過硫酸カリウム	0.1%
イオン交換水	残量

【0041】

## エマルジョン5

スチレン	25%
スチレンスルホン酸ナトリウム	5%
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	2%
過硫酸カリウム	0.1%
イオン交換水	残量

上記組成物を、窒素気流下70℃で12時間攪拌し、樹脂エマルジョンを得た。

【0042】[エマルジョンの特性]

<最低造膜温度(MFT)>樹脂エマルジョンをガラス板上に薄く塗布し、温度勾配をかけて乾燥させ、白い粉状の析出物があったところと、透明な薄膜が形成されたところの境界の温度を最低造膜温度(MFT)とした。\*20

\* <ガラス転移点(Tg)>示差熱分析DSCにより測定した。

<粒子径>透過型電子顕微鏡TEMにより測定した。結果を表1に記載する。

【0043】

[表1]

	エマルジョン1	エマルジョン2	エマルジョン3	エマルジョン4	エマルジョン5
MFT(℃)	5	10	80	測定不能*)	70
Tg(℃)	60	65	105	-5	100
粒子径 (nm)	120	150	100	70	28

【0044】「インク組成物の作成」

実施例1

下記処方のインク組成物を作成し、pHが9になるよう※

スルホン基付加型カーボンブラック

(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製)

グリセリン 5重量%

ジエチレングリコール 15重量%

2-エチル-1,3-ヘキサジオール 2重量%

2-ピロリドン 2重量%

エマルジョン1 6重量%

イオン交換水

残量

※に水酸化リチウム10%水溶液にて調整した。その後、平均孔径0.8μmのメンブレンフィルターで濾過を行ないインク組成物を得た。

5重量%  
(カーボン量として)

(固形分として)

【0045】実施例2

下記の処方により、実施例1と同様の方法を用いてインク★

4級アンモニウム基付加型カーボンブラック

(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク製)

グリセリン 5重量%

ジエチレングリコール 15重量%

(カーボン量として)

★ク組成物を作成した。

13  
2-エチル-1, 3-ヘキサジオール  
2-ピロリドン  
アルギン酸ナトリウムNSPLL  
(株式会社紀文フードケミファ製)  
エマルジョン2

14  
2.5重量%  
2重量%  
0.15重量%  
5重量%  
(固形分として)  
残量

イオン交換水

#### 【0046】比較例1

実施例1で使用したエマルジョン1をエマルジョン2に代えた以外は、実施例1と同様の組成のインクを調製した。

#### 比較例2

実施例1で使用したエマルジョン1をエマルジョン3に代えた以外は、実施例1と同様の組成のインクを調製した。

#### 比較例3

実施例1で使用したエマルジョン1をエマルジョン4に代えた以外は、実施例1と同様の組成のインクを調製した。

#### 比較例4

実施例1で使用したエマルジョン1をエマルジョン5に代えた以外は、実施例1と同様の組成のインクを調製した。

【0047】[印字テスト] 実施例及び比較例にて調製したインクを用いてインクジェットプリンタIPSiOJET 300(株式会社リコー製)にて普通紙に印字した。

#### \*【0048】[評価方法]

<吐出安定性>全ノズルから吐出していることを確認後、テストパターンを連続10枚印字し、印字中、又は印字後の全ノズルからのインク吐出を調べた。

○: 吐出不良はなかった

△: 不吐出ノズルが1~5あった

×: 不吐出ノズルが5以上あった

<印字画像の耐摩擦性>印字物を消しゴム(ライオン製、#501)で、押し圧50gにて5往復こすり、試験前後の印字濃度を分光測定濃度計(X-Rite製、#938)を用いて測定し、残存率として評価した。

<耐水性>印字画像上に水を1滴落とし、自然乾燥した後、画像のしみ(インクの流れ)を目視で判定し、3段階評価した。

A: ほとんど滲まず良好

B: やや滲む

C: しみ大

結果を表2に示す。

#### 【0049】

\* 【表2】

	吐出安定性	耐摩擦性	耐水性
実施例1	○	90%	A
実施例2	○	92%	A
比較例1	×	85%	A
比較例2	△	41%	C
比較例3	×	79%	B
比較例4	△	52%	C

#### 【0050】

【発明の効果】以上、詳細且つ具体的な説明より明らかなように、本発明の請求項1に記載のインク組成物は、着色剤粒子と樹脂エマルジョン粒子が互いに同一極性の荷電をもっているため、静電反発力により凝集することなく安定に保たれ、また、粒子濃度が比較的高くなってもインク組成物の粘度はあまり上昇せず、吐出ノズルへの目詰まりが著しく軽減されるという効果を奏する。また、請求項2に記載のインク組成物は、顔料粒子径が50nm~200nmと小さいため、少量の添加で高濃度、鮮明な色調が得られ、更に、目詰まり等による吐出

40 不良を起こすことがないという効果を奏する。また、請求項3に記載のインク組成物は、着色剤が実質的に界面活性剤を含まない自己分散型の顔料粒子であるため、安定剤の脱着による安定性低下がなく、長期にわたって分散性が保持でき、更にインク組成物の起泡性が低く、吐出に悪影響を及ぼさないという効果を奏する。また、請求項4に記載のインク組成物は、樹脂エマルジョンのMTFが20℃以下であるので、記録媒体に印字画像を形成した後、特別な加熱手段を用いることなく、自然乾燥した場合でも、印字画像表面に前記樹脂エマルジョンによる樹脂被膜が形成され、表面を保護するため、印字画



像が鮮やかで、耐摩耗性に優れた画像が得られる。また、T<sub>g</sub>が35℃以上で、使用状態においてガラス状態であるため、吐出時に受ける熱や圧力によってエマルジョンが凝集することがなく、薄膜抵抗体又は振動板上に付着堆積することがなく、長期間にわたって安定した吐出が得られるという効果を奏する。また、請求項5に記載のインク組成物は、樹脂エマルジョンの粒子径が50～300nmと比較的大きいため、記録媒体として普通紙を用いた場合においても、印字された後、紙の繊維の奥深く浸透することがなく、比較的表面にとどまり、樹脂エマルジョンの添加量が少量でも効率良く印字画像表面に被膜を形成し、本発明の目的が達成される。また、樹脂エマルジョンの同一固形分濃度で比較した場合、マイクロエマルジョンよりも粘度が低く、樹脂エマルジョン添加によるインク組成物の粘度上昇が少なく、インクの吐出性能特性を損なうことがないという効果を奏する。また、請求項6に記載のインク組成物は、樹脂エマルジョンが界面活性剤を含まないため、インク組成物自\*

\*体に不用の(過剰の)界面活性剤が含まれることなく、インクの発泡が抑制され、印字ヘッドへの気泡巻き込みによる吐出不良がなく、安定した吐出性が得られる。また、印字画像表面に形成される樹脂被膜中に界面活性剤が含まれないため、耐水性の高い印字画像が得られるという効果を奏する。また、請求項7に記載のインク組成物は、樹脂エマルジョンがアクリル系樹脂エマルジョン、酢酸ビニル系樹脂エマルジョン、塩化ビニル系エマルジョン、スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、及びスチレン系エマルジョンから選択されるので、形成される被膜は疎水性の樹脂被膜となり、印字画像の耐水性が高く、また、被膜の透明性、平滑性が高く、より鮮明な色調を与え、更には安価であるという極めて優れた効果を奏する。また更に、請求項8に記載の記録方法は、高周波駆動で吐出安定性が優れ、加熱することなく良好な画像が得られ、請求項9に記載の印刷物は、定着性に優れた滲みのない記録物であるという極めて優れた効果を奏する。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA05 EA13 FC01  
2H086 BA53 BA55 BA59 BA60  
4J037 AA02 CA05 DD05 DD20 EE02  
EE29 EE43 FF15  
4J039 AD03 AD05 AD08 AD09 AD10  
BA04 BD02 BE01 CA06 EA19  
EA35 EA36 EA38 EA46 EA47  
GA24 GA26